

ВЯЗКОСТНО-ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ДЛЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ УГОЛЬНЫХ ШЛАКОВ РАЗНОГО СОСТАВА

А.С. Заворин

Томский политехнический университет

E-mail: ghost@tpu.ru

Экспериментальные зависимости вязкости шлаковых расплавов канско-ачинских углей от температуры представлены с учетом химического состава. Показано влияние кристаллической фазы на характеристику вязкости. Предложена экспресс-методика расчетного определения вязкости расплава по химическому составу.

Введение

Исследования свойств золы твердого топлива в расплавленном состоянии имеют большое значение для разработки технологий энергетического сжигания. В частности, наличие минеральных продуктов, полностью или частично расплавленных, приводит к шлакованию поверхностей нагрева котлов, а также к образованию связанно-шлаковых и некоторых видов первичных натрубных отложений [1]. Новым технологиям использования канско-ачинских углей на основе глубокого термического воздействия на топливо в стадии его подготовки к сжиганию (внутрицикловая газификация, частичная пиролитическая газификация, предварительный высокотемпературный подогрев) свойственна резко выраженная восстановительная среда, которая благоприятствует плавлению.

В топках с жидким шлакоудалением от термодинамических свойств и состава шлакового расплава

зависит работоспособность всей котельной установки, так как нарушения нормального процесса шлакоудаления лимитируют маневренность котла и саму возможность несения им нагрузки. Хотя применение топок с жидким шлакоудалением для сжигания канско-ачинских углей в настоящее время сокращается, в регионах Сибири таких котлов насчитывается около шести десятков с суммарной паропроизводительностью более 21000 т/ч [2]. Поэтому для повышения надежности традиционной технологии сжигания в режиме жидкого шлакоудаления не исчерпана потребность в изучении вязкости как свойства, влияющего на эвакуацию шлака из топочной камеры.

Новые технологии сжигания углей с переводом минеральной составляющей в расплавленное состояние (внутритопочная газификация угля под слоем шлакового расплава, полная переработка угля в барботируемых шлаковых расплавах) относят к числу наиболее перспективных для энергетики

[3]. Совершенствование этих технологий безальтернативно основывается на изучении процессов шлакообразования и вязкостных свойств расплавов.

В связи со сложностью экспериментальной базы, требующей уникального оборудования, и значительной трудоемкостью самого эксперимента среди задач исследования вязкости по-прежнему актуальна разработка расчетных методов ее определения [4].

Методы исследования

Для измерения вязкости расплавов использован вискозиметр ТПУ с коаксиальными цилиндрами [5] и с измерительной системой Н.В. Трикашного [6], протарированный по эталонному веществу. Измерения выполнялись при многократном повторении циклов нагрева и охлаждения в диапазоне температур выше значения, определяемого по стандарту для начала жидкоплавкого состояния.

Состав исследованных проб охарактеризован методом химического силикатного анализа. По его результатам введены некоторые упрощения состава пересчетом на уравнение: $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} = 100\%$. Во-первых, реальные жидкие шлаки канско-ачинских углей содержат незначительное количество щелочных и серных соединений, дегазирующих в процессе шлакообразования. Естественно, эти соединения не оказывают существенного влияния на величину вязкости расплава и поэтому могут быть исключены из рассмотрения. В связи со сравнительно малым содержанием не учитывается наличие в шлаке TiO_2 . Во-вторых, железо в расплаве может находиться в различных формах, что имеет место как в реальной топке, так и в условиях лабораторных измерений вязкости. Разнообразие форм железа (окисное, закисное, металлическое) не может не сказаться на характеристике вязкости; но пока не представляется возможным количественно характеризовать соотношение отдельных форм, можно принять, что все железо в расплаве представлено трехвалентной формой, и вести анализ применительно к общему (эквивалентному) содержанию Fe_2O_3 .

Для характеристики кристаллической фазы расплава, температура которого изменялась с той же скоростью, что и при измерении вязкости, с помощью молибденового стержня, погруженного в молибденовый тигель на полную глубину, отобраны пробы, которые с целью сохранения структуры расплава сразу же закачивались в проточной воде с температурой 2...5 °С. После закаливания пробы были растерты в агатовой ступке до получения однородного порошка, после чего приготовлены иммерсионные препараты, которые исследовались на поляризационном микроскопе МИН-8. Количественная оценка кристаллической фазы проводилась визуальным подсчетом освещенной площади поля наблюдения при скрещенных николях и сравнением ее с площадью поля наблюдения, занятого частицами, при параллельных николях.

Для тех же порошковых проб шлака выполнен рентгенофазовый анализ на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. Полученные дифрактограммы обрабатывались с целью идентификации состава и параллельной оценки доли кристаллической фазы в расплаве.

Характеристики вязкости

Экспериментальные зависимости вязкости от температуры, соответствующие охлаждению расплава, представлены на рис. 1. Наряду с результатами автора использованы экспериментальные данные Н.В. Трикашного [6], полученные в идентичных условиях. Данные по составу исследованных проб шлака приведены в табл. 1.

Согласно признакам, выявленным ранее [6] и уточненным по более представительным данным, профиль характеристик вязкости позволяет разделить их на три группы. К одной из них относятся расплавы с большим значением отношения SiO_2/CaO (порядка 2,0...2,5 и более). Характеристики вязкости пологие (рис. 1, а), не имеют резко выраженных изломов, располагаются на графике в области повышенных значений вязкости и температуры. По мере увеличения содержания CaO характеристики смещаются в сторону понижения вязкости и температуры. Согласно градации шлаков по численным значениям предэкспоненциального показателя зависимости вязкости от температуры расплавы этой группы относятся к так называемым «длинным» шлакам. Кислый состав определяет низкую кристаллизационную способность, поэтому они при охлаждении затвердевают, как правило, в стекловидном состоянии либо переходят из истинно-жидкого состояния при больших значениях вязкости (100 Па·с и более). Для таких расплавов температура нормального жидкого шлакоудаления ограничивается условным значением вязкости 20 Па·с, а течение их подчиняется закону для истинной (ньютоновской) жидкости, определяемому уравнением $F = \eta(dv/dx)$, где F — сила взаимодействия между отдельными слоями жидкости при течении, η — вязкость жидкости, dv/dx — градиент скорости по слою текущей жидкости [7].

Другая группа расплавов представлена вязкостно-температурными кривыми, которые имеют характерные изломы, разделяющие их на два участка: пологий в области высоких температур и крутонаклонный в области пониженных температур (рис. 1, б). Пологие участки кривых имеют те же тенденции изменения местоположения на графике от соотношения кислых и основных компонентов, что и характеристики расплавов первой группы, и соответствуют условию течения истинной жидкости. Излом вязкостно-температурной кривой с переходом ее в крутонаклонный участок свидетельствует о том, что расплав теряет свойство истинной жидкости, т.е. способность к самопроизвольному течению. Такое изменение реологических свойств

объясняется появлением значительного количества кристаллической фазы, в результате чего расплав переходит в пластическое состояние, для которого течение расплава определяется уравнением Бингама-Шведова $F = \theta + \eta(dv/dx)$, где θ – максимальное напряжение сдвига [8].

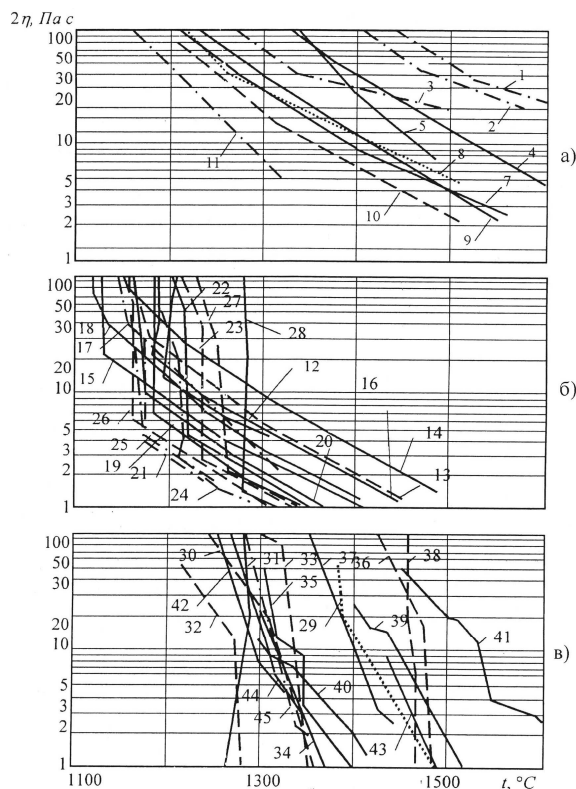


Рис. 1. Зависимость вязкости от температуры при охлаждении расплавов золы различного состава (цифровые обозначения соответствуют табл. 1): а) $\text{SiO}_2/\text{CaO} \geq 2,0 \dots 2,5$; б) $\text{SiO}_2/\text{CaO} = 1,0 \dots 2,5$; в) $\text{SiO}_2/\text{CaO} \geq 1,0$. Уголь: — ирша-бородинский; ----- березовский; ----- назаровский; урюпский

На фиксируемое положение точки излома характеристики влияют скорость нагрева и частота вращения коаксиальных цилиндров вискозиметра. При обеспечении очень низкого темпа снижения температуры расплава (3...5 град/мин) проявляется связь местоположения точки излома с составом (рис. 1, б): чем ниже показатель кислотности, тем выше температура и меньше вязкость расплава в точке излома. Таким образом происходит переход от характеристик вязкости «длинных» шлаков к характеристикам, типичным для «коротких» шлаков. Отношение SiO_2/CaO для расплавов второй группы лежит в диапазоне приблизительно от 0,95 до 2,5, а вязкость расплава в точке излома характеристики составляет от 0,7...1,0 до 50 Па·с.

Третья группа характеристик вязкости (рис. 1, в) свойственна расплавам высокоосновного состава (отношение SiO_2/CaO преимущественно < 1). Высокая кристаллизационная способность расплавов проявляется при малых значениях вязкости (менее 1,0 Па·с) и позволяет отнести их по профилю ха-

рактеристик вязкости к предельно «коротким» шлакам. Участок характеристики, соответствующий закономерностям течения истинной жидкости, общепринятыми экспериментальными методами обнаружить затруднительно.

Естественно, классификация расплавов по параметру SiO_2/CaO является в значительной мере условной, поскольку не учитывает влияния других компонентов состава. Это выражается наложением диапазонов показателя SiO_2/CaO между I и II, II и III группами составов по табл. 1.

Влияние кристаллизации на вязкость

Как показано [8], в ходе нагрева кристаллизующийся шлак, с началом образования жидкой фазы представляющий собой гетерогенную систему, становится пластичным и способен деформироваться лишь под воздействием усилия, превышающего величину напряжения сдвига, которая с ростом температуры уменьшается. Состояние расплава, в котором жидкая фаза становится преобладающей в гетерогенной системе, соответствует структурированной жидкости и сохраняется теоретически до полного растворения взвешенных в жидкой фазе кристаллов. Вместе с тем при небольшом содержании кристаллов, когда они механически не взаимодействуют, шлак ведет себя как гомогенная среда и, в частности, способен к самопроизвольному течению от действия собственного веса. При охлаждении расплава происходит смена этих состояний в обратной последовательности. Поскольку состояние структурированной жидкости в условиях измерения вязкости с конечной скоростью изменения температуры является неравновесным, в температурной области ниже ликвидуса возникает «гистерезис» вязкости. Согласно представлениям [7], при нагревании шлака происходит запаздывание растворения кристаллов и вследствие этого вязкость расплава завышается, а при охлаждении сказывается запаздывание кристаллизации, в результате чего вязкость занижается. Как видно из приведенных характеристик (рис. 1, в, г), незначительное изменение температуры и даже выдержка при неизменной температуре могут вызвать резкое изменение свойств расплава кристаллизующегося шлака. Поэтому для кристаллизующихся шлаков температура нормального жидкого шлакоудаления ($t_{\text{нж}}$) определяется по температуре точки разветвления характеристики вязкости (t_0) из условия $t_{\text{нж}} \geq t_0$.

Для исследования кристаллической фазы в расплаве выбрана проба золы березовского угля с составом, типичным для кристаллизующихся шлаков: $\text{SiO}_2 = 21,50 \%$, $\text{CaO} = 49,11 \%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 7,40 \%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 = 14,20 \%$, $\text{MgO} = 6,80 \%$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 0,99 \%$. Для данного расплава получена характеристика динамической вязкости (рис. 2), разветвляющаяся при нагреве и охлаждении расплава. В соответствии с этим для данного расплава параметры перехода в истинно жидкое состояние определяют: $t_0 = 1425 \text{ } ^\circ\text{C}$ при вязкости $\eta_0 = 1,0 \text{ Па}\cdot\text{с}$.

Таблица 1. Химический состав расплавов золы

№ х-ки вязко- сти	Зольность угля A^d , %	Компоненты бессильфатной мас- сы, мас. %					Отноше- ние SiO_2/CaO
		SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	
1	28,11	65,95	11,51	8,30	13,50	0,74	5,73
2	30,06	65,20	12,52	6,88	13,61	1,79	5,21
3	23,28	64,57	14,78	11,05	6,83	2,77	4,37
4	11,60	49,60	13,79	4,31	28,39	3,91	3,60
5	14,18	55,54	15,40	5,01	21,12	2,93	3,61
7	10,08	59,33	19,99	6,44	9,33	4,91	2,97
8	15,00	55,61	22,39	5,46	13,70	2,84	2,48
9	9,70	54,62	22,51	4,19	14,54	4,14	2,43
10	12,04	54,54	26,18	5,92	10,81	2,55	2,08
11	14,93	48,80	24,34	13,74	10,36	2,76	2,00
12	7,89	52,05	20,71	10,33	10,50	6,41	2,51
13	9,02	57,00	25,89	6,38	6,10	4,63	2,20
14	7,99	52,57	24,44	6,45	11,72	4,72	2,16
15	9,05	47,74	22,41	15,11	10,90	3,84	2,13
16	7,91	50,98	26,63	7,84	11,39	3,16	1,91
17	12,73	44,87	27,29	10,02	12,48	5,34	1,64
18	7,77	44,98	28,02	8,21	15,47	3,32	1,61
19	7,08	44,18	28,16	10,53	11,26	5,87	1,57
20	7,20	41,35	31,84	8,98	13,21	4,62	1,30
21	7,81	38,17	30,50	14,51	13,68	3,14	1,25
22	9,51	40,57	34,65	12,67	7,18	4,93	1,17
23	10,17	38,63	34,92	11,63	12,81	2,01	1,11
24	6,92	30,59	30,92	20,21	15,95	2,33	0,99
25	7,55	32,48	32,72	12,45	18,87	3,48	0,99
26	9,00	35,06	35,62	12,84	11,88	4,60	0,98
27	8,86	35,86	37,26	9,32	15,62	1,94	0,96
28	6,04	35,23	38,68	9,22	10,42	6,45	0,91
29	5,80	32,17	33,94	17,54	13,27	3,08	0,95
30	11,80	38,65	28,70	13,46	16,90	2,29	1,30
31	5,96	36,64	37,14	8,61	11,40	6,21	0,99
32	8,67	33,73	40,76	14,81	6,58	4,12	0,83
33	6,98	34,99	45,30	6,59	7,51	5,61	0,77
34	5,07	27,98	40,70	16,70	7,85	6,77	0,67
35	5,13	25,23	37,98	20,55	9,21	7,03	0,66
36	6,90	25,61	46,09	10,73	12,82	4,75	0,56
37	5,24	26,49	51,48	10,47	3,72	7,84	0,51
38	6,24	25,30	51,53	5,99	12,23	4,95	0,49
39	3,68	19,96	48,56	10,00	11,15	10,33	0,41
40	3,81	18,27	49,17	11,23	14,36	6,97	0,37
41	3,78	16,79	49,32	14,33	11,12	8,44	0,34
42	4,95	14,46	45,66	18,75	11,48	9,65	0,32
43	4,16	15,88	54,43	8,83	12,39	8,47	0,29
44	4,50	13,56	54,20	17,94	5,12	9,18	0,25
45	8,27	9,91	50,96	24,71	7,67	6,75	0,19

Морфология кристаллов в расплаве в процессе изменения его температуры выглядит следующим образом. При температурах от 1620 до 1550 °С в расплаве имеются немногочисленные кристаллы в виде отдельных прозрачных частиц размером менее 1 мкм. В области температур от 1527 до 1474 °С несколько возрастает общая степень окристаллизованности и встречаются более крупные кристаллические образования в виде отдельных прозрачных игл и даже их сростков с размерами 10...20 мкм, причем значительно возрастает количество мелких кристалликов. По мере снижения температуры от 1450 до 1375 °С степень окристаллизованности постепенно растет за счет не только мельчайших кристалликов, но и появления более

крупных, имеющих округлую или вытянутую форму, а также за счет длинных ветвистых нитей кристаллов. При охлаждении до 1350 °С содержание кристаллической фазы заметно увеличивается главным образом за счет укрупнения всех кристаллов, а при 1300 °С кроме того появляются кристаллические агрегаты с постепенным переходом в аморфное вещество.

Изменение количества кристаллической фазы в расплаве обнаруживает связь с профилем характеристики вязкости (рис. 2).

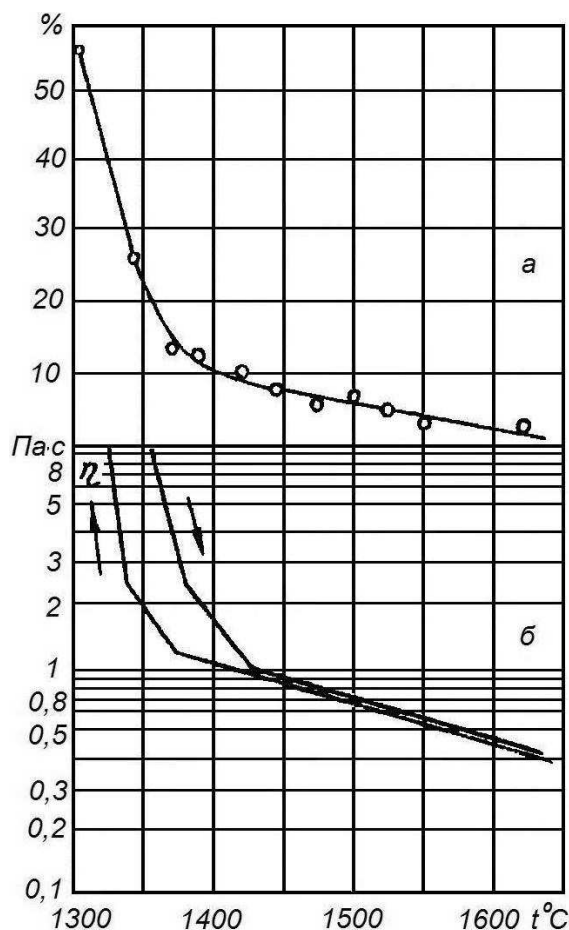


Рис. 2. Изменение содержания кристаллической фазы: а) в охлажденном расплаве и б) характеристика его вязкости

Отмечается несовпадение температуры t_0 с состоянием ликвидуса, которое для данного расплава лежит в области выше 1620 °С. Это свидетельствует о незначительном влиянии кристаллической фазы на измеряемую динамическую вязкость расплава при малой степени кристаллизации. Изменение профиля характеристики вязкости происходит при содержании кристаллической фазы в расплаве 10...13 %, что совпадает с данными других исследований [7].

Как следует из оптического анализа, в области температур выше этой точки процесс кристаллизации развивается за счет образования центров кристаллизации, а при более низких температурах главную роль играет рост уже образовавшихся кристаллов. Отсюда можно видеть, что первый излом

характеристики вязкости охлаждаемого расплава соответствует началу интенсивного увеличения содержания кристаллической фазы. Второй излом характеристики, который не находит заметного отражения на кривой изменения содержания кристаллической фазы, можно объяснить переходом шлака в состояние, близкое к пластическому, когда постепенное увеличение количества кристаллов приводит к резкому возрастанию вязкости за счет значительного дополнительного динамического воздействия твердых частиц на измерительную систему вискозиметра и за счет их взаимного трения.

Рентгенограммы расплава показывают, что формирование кристаллической фазы идет за счет минеральных образований, главные отражения рентгеновской дифракции которых соответствуют межплоскостным расстояниям: $d/n=2,68$; $d/n=2,72$; $d/n=3,09$. Возможные продукты, идентифицируемые этими и другими отражениями на рентгенограммах, перечислены в табл. 2. Кроме того, к ним могут относиться модификации двухкальциевого силиката $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ в сочетании с трехкальциевым силикатом $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

Таблица 2. Варианты идентификации фазы, кристаллизующейся в расплаве золы, по данным РФА

№	Наименование и формула	Справочные данные по межплоскостным расстояниям (в последовательности убывающей интенсивности рентгеновских отражений)						Источник данных
		2,69	1,91	1,555	3,04	3,78		
1	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	2,69	1,91	1,555	3,04	3,78		[10]
2	$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	2,69	1,94	2,84	1,585			[10]
3	Браунмиллерит $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	2,66	2,78	1,93	2,05	1,58	1,53	[10]
4	Гроссуляр $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	2,66	1,58	1,64	2,97	1,92	1,71	[9]
		2,32					2,42	
		2,65	1,58	2,96				
5	Мервинит $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	2,65	1,87	1,90	1,53	2,94	2,83	[10]
			2,73	2,30	2,20	2,03		
6	Андрадит $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	2,70	3,02	1,61				[11]
7	Повеллит $\text{CaO} \cdot \text{MoO}_3$	3,10	1,93	4,76				[11]
		3,08	1,92	4,71	1,589			
			1,84	3,41	2,601	1,545		
			1,753	1,686	1,982	2,276		

Изменение интенсивности отражений рентгеновской дифракции основных минералов в расплаве в целом согласуется с профилем характеристики вязкости и с данными оптического анализа. В частности, подтверждается физическая причина расхождения ветвей характеристики при нагреве и охлаждении расплава, объясняемого влиянием разницы в скорости образования и растворения кристаллов. Вместе с тем видно, что эта разница не ограничивается точкой t_0 .

Следует отметить, что образование молибдата кальция в расплаве (см. табл. 2) является результатом взаимодействия с тиглем. Это имеет значение для методического обеспечения измерения вязкости подобных расплавов, но не играет существенной ро-

ли относительно выводов о связи вязкости расплава с процессом кристаллизации. С другой стороны, образование повеллита ведет к уменьшению содержания в жидкой фазе кальция, основного кристаллообразующего компонента, и тем замедляет образование других кристаллов на основе кальция.

Сравнение данных других авторов [8, 13] по температуре разветвления характеристик вязкости (t_0) и экспериментально определенной температуре нормального удаления шлака из топок ($t_{\text{нж}}$), температуре ликвидуса ($t_{\text{л}}$) для зоны основного состава показано на рис. 3.

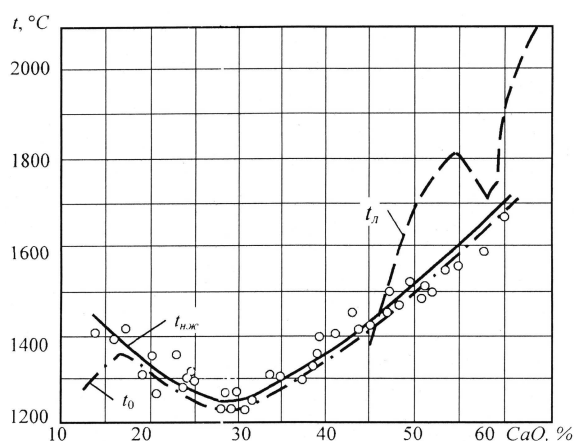


Рис. 3. Характерные температурные состояния шлаковых расплавов в зависимости от содержания CaO [8, 13]

Имеет место хорошее совпадение t_0 и $t_{\text{нж}}$ во всем исследованном диапазоне составов кристаллизующихся расплавов. Несмотря на то, что для высокоосновных шлаков ($\text{CaO} > 45\%$) переход из структурированного в истинно жидкое состояние по характеристикам вязкости фиксируется условно, величина t_0 удовлетворяет практической задаче определения области температур надежного течения расплава.

Связь вязкости с химическим составом

Изменение вязкости от температуры для истинно жидкого состояния расплава описывается формулой Френкеля [13]:

$$\eta = A \exp\left(\frac{W}{RT}\right), \quad (1)$$

где A — предэкспонент для данного состава; R — постоянная Больцмана; W — энергия активации вязкого течения.

Согласно классической теории механических свойств жидкостей [13], значения A и W зависят от температуры и состава. Если не учитывать влияние температуры на A и W , что удовлетворяет достаточной точностью расчетов, то можно записать:

$$\lg \eta = a - bT, \quad (2)$$

где a , b — коэффициенты, зависящие от состава расплава.

7. Залкинд И.Я., Троянкин Ю.В. Огнеупоры и шлаки в металлургии. – М.: Metallurgizdat, 1964. – 288 с.
8. Залкинд И.Я., Вдовченко В.С. Вязкость и структура шлаковых расплавов при жидком шлакоудалении // Минеральная часть топлива и ее роль в работе энергетических устройств: Матер. Всесоюз. научно-техн. совещ. – Алма-Ата, 1971. – С. 97–105.
9. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. – Т. 1. – М.: Госгеолтехиздат, 1957. – 868 с.
10. Миркин Л.И. Справочник Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Физматгиз, 1961. – 863 с.
11. Винчелл А.Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. – М.: Мир, 1967. – 526 с.
12. Михеев В.И., Сальдау Э.П. Рентгенометрический определитель минералов. – Т. 2. – Л.: Недра, 1965. – 363 с.
13. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. – Л.: Наука, 1975. – 599 с.